

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/080707 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 69/04,  
69/28, 69/36

Karl-Helms [DE/DE]; Ludwig-Jahn-Strasse 3, 07422  
Bad Blankenburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03091

(74) Anwälte: FELDKAMP, Rainer usw.; Garmischer Strasse  
4, 80339 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. März 2003 (25.03.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, IN, RU, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 13 263.1 25. März 2002 (25.03.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): POLYMER ENGINEERING GMBH [DE/DE];  
Breitscheidstrasse 148, 07407 Rudolstadt (DE).

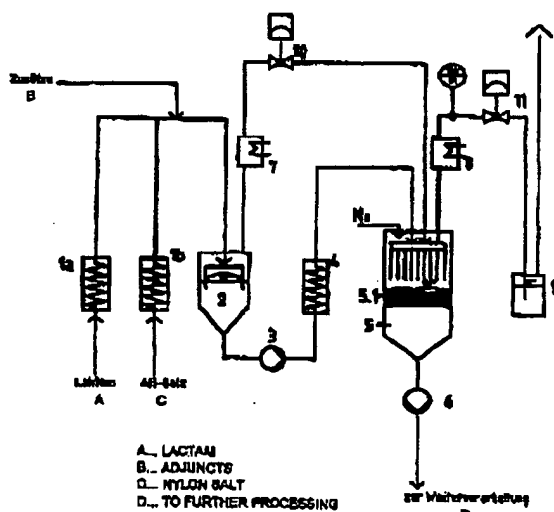
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILTZER,

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYAMIDE 6,6 AND COPOLYAMIDES THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYAMID 6,6 UND DESSEN COPOLYAMIDE



(57) Abstract: A method and device for the continuous production of copolyamide and polyamide, the starting materials for which comprise hexamethylenediamine-adipate (nylon salt), water and, in the case of copolyamide, additionally lactam, comprise a first method step (2) which is carried out under pressure at a temperature between 180 and 280 °C. After the pass through the first method step, the prepolymer is subjected to a second method step (5), from which the evaporated water is removed or driven off by inert gas. The water evaporated off in the first method step (2) with the reaction components contained therein is fed to the at least one further method step (5) and the water is only driven off in said method step or subsequent method steps.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/080707 A1

**WO 03/080707 A1**

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid und Polyamid, dessen Ausgangsmaterial aus adipinsäurem Hexamethyldiamin (AH-Salz) und Wasser sowie in Fall von Copolyamid zusätzlich aus Laktam besteht, umfasst eine ersten Verfahrensstufe (2), die unter Druck bei Temperaturen zwischen 180 und 280 °C durchgeführt wird, wobei nach dem Durchlauf der ersten Verfahrensstufe das Vorpolymerisat zumindest einer weiteren Verfahrensstufe (5) zugeführt wird, aus der das verdampfte Wasser entfernt und/oder mit Inertgas ausgetrieben wird. Das in der ersten Verfahrensstufe (2) verdampfende Wasser mit darin enthaltenen Reaktionsbestandteilen wird in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe (5) eingeleitet, und das Austreiben des Wassers erfolgt lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen.

WO 03/080707

PCT/EP03/03091  
DT09 Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2004VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYAMID 6,6  
UND DESSEN COPOLYAMIDE

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung des  
5 Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid oder Polyamid der im  
Oberbegriff des Anspruchs 1 bzw. 6 genannten Art.

Für die Polymerisation von adipinsäurem Hexamethyldiamin (AH-Salz) oder  
Adipinsäure und Hexamethyldiamin wird bekannterweise als Ausgangsprodukt eine  
10 wässrige AH-Salzlösung, die in einem Druckreaktor auf eine Temperatur im Bereich  
von 220 – 280° C erwärmt wird, eingesetzt, mit dem Ziel, ein AH-Vorkondensat  
herzustellen, bei welchem die NH<sub>2</sub>-Gruppen des Hexamethyldiamins mit den COOH-  
Gruppen der Adipinsäure reagiert haben.

15 Es ist bekannt, dass die wässrige adipinsäure Hexamethyldiaminlösung unter einem  
Druck, der kleiner als der aus der Lösung entstehende Dampfdruck ist, bei  
gleichzeitiger Verdampfung des Wassers erwärmt wird und das am leichtesten  
flüchtige, ausgetriebene Hexamethyldiamin in einer Kolonne zurückgehalten und  
dem Polymerisationsprozess wieder zugeführt wird (US-PS 2 689 839; US-PS 3 960  
20 820). Bei der Entspannung eines solchen Vorkondensats kann Hexamethyldiamin in  
geringem Umfang entweichen. Zum Ausgleich des viskositätsabsenkenden  
Säureüberschusses wird Hexamethyldiamin im Überschuß zugesetzt (US 3 193  
535; DE 2 417 003). Eine Entwässerung und Nachkondensation der Polyamidschmelze  
wird nach bekannten Verfahren vorgenommen.

25

Aus der DE-A1 196 21 088 ist es weiterhin bekannt, durch eine geschlossene  
Fahrweise der ersten Verfahrensstufe in einem Polymerisationsreaktor unter dem  
vollen, sich bei entsprechender Reaktionstemperatur einstellenden Druck, die  
vollständige Umsetzung der NH<sub>2</sub>-Gruppen des Hexamethyldiamins und der COOH-  
30 Gruppen der Adipinsäure zu erreichen. Hierbei muß jedoch in dem  
Polymerisationsreaktor ein Teil des verdampfenden Wassers bei hohem Druck und  
hoher Temperatur abgetrennt werden, was einen hohen Energieaufwand erfordert,  
ohne dass Diaminverluste vollständig vermieden werden können.

WO 03/080707

PCT/EP03/03091

2

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung der eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem bzw. bei der die Abtrennung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und unter verringerten

5 Diaminverlusten erfolgen kann.

Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 bzw. 6 angegebenen Merkmale gelöst.

10 Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. der Vorrichtung wird das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen

15 in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet, und das Austreiben des Wassers erfolgt lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen.

Auf diese Weise kann die Abtrennung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und unter verringerten Diaminverlusten erfolgen.

20

Das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenen Reaktionsbestandteilen wird vorzugsweise über ein Rektifizierverfahren, in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet.

25 Eine bevorzugte technische Lösung für das Rektifizierverfahren ist eine Rückflusskolonne.

Von größter Bedeutung beim Einsatz von Rektifizierverfahren im Gesamtverfahren ist der Einsatz von Rückflusskolonnen für die Verfahrensstufen, aus denen Wasser an die

30 Umgebung abgeführt wird. Es wird dadurch der Verlust von reaktivwirkenden Bestandteilen soweit minimiert, dass keine merkliche Beeinflussung der Endviskosität des Polyamids auftritt.

WO 03/080707

PCT/EP03/03091

3

Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein AH-Salzanteil von bis zu 30% bzw. von 80 bis 100% eingesetzt.

5 Das Austreiben des Wassers in der Rückflussskolonne kann bei einer Temperatur von unter 120°C erfolgen, wobei in der Rückflussskolonne abgetrennte Caprolactam- und Diaminanteile in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe zurückgeleitet werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist einen ersten Druckreaktor auf, dem ein Wärmetauscher vorgeschaltet ist und dem über einen Schmelzetrockner mindestens  
10 ein Nachkondensationsreaktor nachgeschaltet ist, wobei der Gasraum des Druckreaktors unter Druckregelung mit dem Gasraum des Nachkondensators verbunden ist, und Wasser aus dem Gasraum des Nachkondensators über eine Rückflussskolonne und eine Abtauchung ausgetrieben wird.

15 Die in der Rückflussskolonne abgetrennten Caprolactam- und Diaminanteile werden in den Nachkondensator zurückgeleitet.

Die Trennung in der Rückflussskolonne kann bei einer Temperatur von weniger als 120°C erfolgen.

20

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und einer in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform der Vorrichtung noch näher erläutert.

Die Zeichnung zeigt in einer schematischen Darstellung die erfindungsgemäße  
25 Anordnung der Verfahrensstufen für die kontinuierliche Herstellung von Copolyamid.

Eine Anlage zur Herstellung von Polyamid aus wässrigen AH-Salz ohne Zugabe von Caprolactam, gegebenenfalls noch mit Stabilisatorzusätzen, wie z. B. Propionsäure, unterscheidet sich nur dadurch von der Vorrichtung nach der in dieser Zeichnung  
30 dargestellten Ausführungsform, dass kein Laktam dosiert wird, der Vorwärmer außer Betrieb ist und die Möglichkeit besteht, den Druck auch nach der Rückflussskolonne zu regeln.

WO 03/080707

PCT/EP03/03091

4

Ausführungsbeispiel 1:

Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform wird adipinsaures Hexamethyldiamin (AH-Salz) und Laktam zu Copolyamid umgesetzt. Wässriges AH-Salz und Laktam werden über jeweils einen Vorwärmer 1a, 1b in einen Druckreaktor 2  
5 eingeleitet. Gegebenenfalls werden Stabilisatoren und andere Zusätze nach der Vorwärmung eindosiert.

Für ein spezielles Produkt wurden 3100 g/h einer wässrigen AH-Salz-Lösung und 9800 g Caprolactam/h dosiert. Im Schnitt betrug das Gewichtsverhältnis zwischen AH-Salz  
10 und Caprolactam 20 %. Die Systemtemperatur im Druckreaktor betrug 265 °C

Der Gasraum des Druckreaktors 2 ist über eine Rückflusskolonne 7 und einen Druckregler 10 mit dem Gasraum eines Nachkondensators 5 verbunden.

15 Am Druckregler 10 wurde ein Druck von 10 bar (Ü) eingestellt. Am Kopf des Nachkondensators 5 kurz unterhalb der Produktoberfläche ist ein Heizregister 5.1 eingebaut, welches das Wasseraustreiben unterstützt.

Zur Vergleichmäßigung des Reaktionsablaufes im Druckreaktor 2 ist die  
20 Rückflusskolonne 7 vor dem Druckregler 10 förderlich; das in dem Druckreaktor 2 hergestellte niederviskose Polymerisat wird über eine Pumpe 3 niveaugeregt und über einen Schmelzetrockner 4 in den Nachkondensator 5 eingeleitet. Der Nachkondensator 5 kann auch über einen weiteren Druckregler 11 unter geringem Überdruck bis 2 bar gehalten werden. Dieses ist insbesondere zweckmäßig bei hohem  
25 prozentualen Einsatz von AH-Salz im Ausgangsmonomeren ab 80 % und niedriger Ziel-Viskosität, wie für textile Seidenherstellung als Ausgangsmaterial erforderlich.

In dem Schmelzetrockner 4 wird das Vorpolymerisat auf 280° C erwärmt, wobei gleichzeitig das im Überschuß vorhandene Wasser verdampft wird. Dieses  
30 Vorpolymerisat wird im Nachkondensator 5 auf Normaldruck entspannt, wobei zur besseren Wasserausgasung das Vorpolymerisat über eine Entgasungsfläche und den unterhalb des Schmelzeniveaus befindlichen Wärmeübertrager 5.1 geführt wird. Das überschüssige Wasser wird druckgeregt über eine Rückflusskolonne 8 und eine

WO 03/080707

PCT/EP03/03091

5

Abtauchung 9 aus dem Prozeß abgeführt.

Die Produktverweilzeit in dem Nachkondensator 5 beträgt beispielsweise 5 Stunden. In der Rückflussskolonne 8 erfolgt eine Trennung des Gasgemisches. Das  $\epsilon$ -Caprolactam  
5 läuft in den Nachkondensator zurück. Das Wasser verläßt den Polymerisationsprozeß.

Zum Austreiben dieses Wassers wird heißer Stickstoff in den Nachkondensator 5 so geleitet, dass aus der PA-Schmelze Wasser gut ausdiffundieren kann. Dieser Stickstoff und das Wasser werden über die Abtauchung 9 aus dem Prozeß abgeführt. Besonders  
10 vorteilhaft ist die Aufheizung des Stickstoffs vor Eintritt in den Nachkondensator. Dieses ist in der Abbildung nicht dargestellt.

Es wurde Copolyamid mit einem mittleren Schmelzpunkt von 189 °C und einer Lösungsviskosität, gemessen in 98 %iger Schwefelsäure von 2,7 produziert.

15

Das Temperaturniveau für die Trennung in der Rückflussskolonne 8 kann gegenüber bekannten Verfahren, bei denen eine zusätzliche Rückflussskolonne an einem ersten Druckreaktor unbedingt erforderlich ist, wesentlich abgesenkt werden, nämlich auf  
20 minimal 100°C, wodurch Daminverluste wesentlich verringert werden.

20

Der Gesamtextrakt nach dem Nachkondensator 5 betrug 7,8 %. Das Material wurde anschließend extrahiert und getrocknet.

### Ausführungsbeispiel 2:

25

Zur Herstellung von PA66 wurde eine wässrige AH-Salz-Lösung auf > 220 °C im Vorwärmer 1 b vorgewärmt, wobei im Vorwärmer auch Wasser verdampft wurde. Die Systemtemperatur im Druckreaktor 2 betrug 265 °C, die Produktverweilzeit 1 Stunde.

30 Über die Pumpe 3 und die Schmelzetrocknung 4 wurde das Polyamid 66 in den Nachkondensator 5 eingespeist. Die Produktverweilzeit betrug 3 Stunden. Über die Pumpe 6 wurde das Polyamid 66 zum Granulierverfahren dosiert.

WO 03/080707

PCT/EP03/03091

6

Im Druckreaktor 2 wurde ein Druck von 22 bar eingestellt. Wasser und Amin wurden über die Rückflussskolonne 7 und den Druckregler 10 in den Gasraum des Nachkondensators 5 geleitet. Entgast wurde aus dem Nachkondensator 5 über die Rückflussskolonne 8 und den Druckregler 11 in die Abtauchung 9. Am Druckregler 11 wurden 0,3 bar eingestellt. Der Gasraum des Nachkondensators wurde mit Stickstoff inertisiert. Es wurde Polyamid 66 mit einer Viskosität in LV-Einheiten von 2,2 hergestellt.



WO 03/080707

PCT/EP03/03091

7

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamid und Polyamid, dessen Ausgangsmaterial aus adipinsäurem Hexamethyldiamin (AH-Salz) und  
5 Wasser sowie im Fall von Copolyamid zusätzlich aus Laktam besteht, mit einer ersten Verfahrensstufe, die unter Druck bei Temperaturen zwischen 180 und 280° C durchgeführt wird, wobei nach dem Durchlauf der ersten Verfahrensstufe das Vorpolymerisat zumindest einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt wird, aus der das verdampfte Wasser entfernt und/oder mit Inertgas ausgetrieben wird,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet wird und das Austreiben des Wassers lediglich in der oder den weiteren Verfahrensstufen erfolgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in der ersten Verfahrensstufe verdampfende Wasser mit darin enthaltenden Reaktionsbestandteilen in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe eingeleitet wird, aus der das dampfförmige Abprodukt über eine Rückflusskolonne außerhalb der Verfahrensgrenze und/oder in den Gasraum der nächsten Verfahrensstufe geleitet  
20 wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein AH-Salzanteil von bis zu 30% bzw. von 80 bis 100% eingesetzt wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Austreiben des Wassers in der Rückflusskolonne bei einer Temperatur am oberen Ende der Rückflusskolonne von unter 120°C erfolgt, und dass in der Rückflusskolonne abgetrennte Caprolactam- und Diaminanteile in die zumindest eine weitere Verfahrensstufe zurückgeleitet werden.  
30
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem ersten Druckreaktor (2), dem ein Wärmetauscher (1) vorgeschaltet ist und dem über einen Schmelzetrockner (4)

WO 03/080707

PCT/EP03/03091

8

mindestens ein Nachkondensationsreaktor (5) nachgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasraum des Druckreaktors (2) unter Druckregelung mit dem Gasraum des Nachkondensators (5) verbunden ist, und dass Wasser aus dem Gasraum des Nachkondensators (5) über eine Rückflusskolonne (8) und eine Abtauchung (9) ausgetrieben wird..

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der Rückflusskolonne (8) die abgetrennten Caprolactam- und Diaminanteile in den Nachkondensator (5) zurückgeleitet werden.

10

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung in der Rückflusskolonne (8) bei einer Temperatur von weniger als 120°C erfolgt.